

## 明細書

## 多層フィルム

5

技術分野

本発明は、ポリ（メタ）アクリル酸に代表されるカルボキシル基含有重合体とその多価金属塩とを含有する重合体層を含む多層フィルムに関する。本発明の多層フィルムは、ガスバリア性、耐湿性、耐水性、耐熱水性、耐水蒸気性に優れ、低湿条件下ではもとより、高湿条件下でのガスバリア性に優れている。

さらに、本発明の多層フィルムは、成形時に折り曲げ加工されたり、成形後に成形品が繰り返し屈曲されたりしても、該重合体層のガスバリア性が回復し、優れたガスバリア性を維持することができる。本発明の多層フィルムは、これらの諸特性を生かして、例えば、包装材料の分野で好適に用いることができる。

本発明において、フィルムとは、厚みが0.25mm未満のものだけではなく、0.25mm以上のシートをも意味するものとする。また、本発明において、ポリ（メタ）アクリル酸とは、ポリアクリル酸またはポリメタクリル酸若しくはこれらの混合物を意味する。

20

背景技術

ポリビニルアルコールフィルムは、ガスバリア性に優れているが、耐湿性及び耐水性が不十分であり、ガスバリア性の湿度依存性も大きく、吸湿によって、酸素ガスバリア性が著しく低下し易い。エチレン-ビニルアルコール共重合体フィルムは、ガスバリア性及び耐水性が比較的良好であるものの、ガスバリア性の湿度依存性が高い。ポリ（メタ）アクリル酸フィルムは、相対湿度0%のような乾燥条件下では優れたガスバリア性を示すが、耐湿性、耐水性、耐熱水性、耐水蒸気性に劣り、特に高湿条件下においてガスバリア性が著しく低下する。

従来、ポリ（メタ）アクリル酸またはその部分中和物とポリビニルアルコールまたは糖類との混合物から形成された塗膜を熱処理することにより、ガスバリア性、耐水性、耐熱水性に優れ、ガスバリア性の湿度依存性が小さなフィルムを得る方法が提案されている（例えば、日本国の特許第27366  
5 00号公報、特許第2811540号公報、特許第3203287号公報、及び特許第3340780号公報）。

しかし、これらの方法では、ガスバリア性フィルムを得るために、一般に、前記混合物からなる塗膜を100℃以上の高温で比較的長時間にわたって加熱処理する必要がある。また、上記フィルムは、熱処理により前記ポリマー  
10 間にエステル結合が生成し、その結果、高度に架橋しており、使用後の廃棄処理や再利用が困難である。

ポリ（メタ）アクリル酸とポリビニルアルコールまたは糖類との混合物からなる塗膜を熱処理してフィルムを作製し、次いで、該フィルムをアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む媒体中に浸漬処理して、ポリ（メタ）ア  
15 クリル酸と金属との間にイオン結合を導入することにより、耐熱水性及び耐水蒸気性が向上したガスバリア性フィルムを製造する方法が提案されている（例えば、特開平10-237180号公報）。

ポリ（メタ）アクリル酸またはその部分中和物とポリビニルアルコールまたは糖類との混合物から形成された塗膜の表面に金属化合物含有層を形成し、  
20 該塗膜中への金属化合物の移行によりイオン結合を形成させて、ガスバリア性、耐熱水性、耐水蒸気性に優れたフィルムを製造する方法が提案されている（例えば、特開2000-931号公報）。

上記の特開平10-237180号公報及び特開2000-931号公報に開示されている各フィルムには、熱処理により生成したエステル結合から  
25 なる架橋構造に加えて、イオン結合からなるイオン架橋（金属架橋ともいう）構造が導入されている。

しかし、特開平10-237180号公報及び特開2000-931号公報に開示されている金属化合物を用いたイオン結合の導入方法も、前記組成を持つ塗膜を高温条件下で熱処理する必要があることに加えて、エステル結

合による架橋構造を有しているため、フィルムの廃棄処理や再生処理が困難である。

他方、少なくとも片面にケイ素酸化物薄膜を形成したポリビニルアルコールフィルムと、少なくとも片面にケイ素酸化物薄膜を有する透明なプラスチックフィルムを少なくとも1層含む透明フィルムとを接合した積層構造を有する防湿フィルムが提案されている（例えば、特開平2-258251号公報）。ケイ素酸化物薄膜は、ケイ素酸化物を各フィルム上に蒸着することにより形成されている。このようなケイ素酸化物の蒸着膜は、屈曲により微小なクラックが発生し易い。酸素ガスや湿気は、微細なクラックを透過する。そのため、該防湿フィルムが屈曲疲労を受けると、ガスバリア性や防湿性が低下する。

ケイ素酸化物の蒸着膜だけではなく、アルミニウム箔の如き金属箔を積層したプラスチックフィルムについても、折り曲げ加工や屈曲疲労により、クラックが発生するためガスバリア性の低下が避けられない。そのため、ケイ素酸化物の蒸着膜やアルミニウム箔を有する多層フィルムは、成形加工や用途に制限がある。

### 発明の開示

本発明の目的は、カルボキシル基含有重合体を多価金属によりイオン架橋してなるガスバリア性、耐湿性、耐水性、耐熱水性、耐水蒸気性に優れ、低湿条件下ではもとより、高湿条件下でのガスバリア性にも優れたフィルムを含む多層フィルムを提供することにある。

特に、本発明の目的は、折り曲げ加工や屈曲疲労を受けて一時的にガスバリア性が低下しても、それ自体が本来有するところの優れたガスバリア性を回復することができる多層フィルムを提供することにある。

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、ポリ（メタ）アクリル酸のようなカルボキシル基含有重合体を多価金属でイオン架橋することにより、ガスバリア性、耐湿性、耐水性、耐熱水性、耐水蒸気性に優れ、低湿条件下ではもとより、高湿条件下でのガスバリア性にも優れたフ

フィルムが得られることを見出した。

このフィルムは、通常の使用条件下では、水、熱水、水蒸気などによって、溶解したり形状が崩れたりすることはないが、強酸性または強アルカリ性の水に溶解するため、廃棄処理や再生利用が容易である。ところが、該フィルムまたは該フィルムを含む多層フィルムを折り曲げ加工したり、成形加工後の成形品に屈曲疲労を与えたりした場合に、酸素ガスバリア性が低下することが判明した。

そこで、本発明者らは、さらに研究を行った結果、カルボキシル基含有重合体を多価金属でイオン架橋したフィルムにおいて、該カルボキシル基含有重合体と多価金属化合物との反応により生成する多価金属塩の濃度に、厚み方向に傾斜構造を設ける方法に想到した。すなわち、カルボキシル基含有重合体を多価金属でイオン架橋するには、該カルボキシル基含有重合体と多価金属化合物とを反応させて、多価金属塩を生成させる必要がある。この多価金属塩は、カルボキシル基含有重合体のカルボキシル基と多価金属とがイオン結合した塩である。

カルボキシル基含有重合体と多価金属化合物とを反応させる際に、得られるフィルム中のカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度を厚み方向に均一に分布させるのではなく、厚み方向に濃度傾斜を設けて、該多価金属塩が高濃度の領域と低濃度の領域を設ける。このような濃度傾斜構造は、カルボキシル基含有重合体層の片面または両面に多価金属化合物含有層を隣接させて、多価金属化合物層からカルボキシル基含有重合体層へ多価金属化合物を移行させる方法により形成することができる。

上記方法により、カルボキシル基含有重合体と該カルボキシル基含有重合体の多価金属塩とを含有する重合体層の片面または両面に多価金属化合物含有層が隣接した層構成を有する多層フィルムが得られる。この多層フィルムでは、重合体層が、該重合体層中のカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度が多価金属化合物含有層との隣接面から厚み方向に連続的に減少する濃度傾斜構造を有している。このような濃度傾斜を設けても、該重合体層全体のイオン架橋度が所定値以上となるように調整すれば、優れたガスバリア性

を発揮させることができる。

このような多層フィルムまたは該多層フィルムと他の樹脂層とを含む多層フィルムを用いて、折り曲げ加工したり、成形したりした成形品（例えば、袋や容器）に繰り返し屈曲を与えると、一時的に酸素ガスバリア性が低下するものの、経時的に元の酸素ガスバリア性が回復することが見出された。

前記重合体層中にカルボキシル基含有重合体多価金属塩の低濃度領域が含まれることにより、屈曲疲労によりガスバリア性が一時的に低下しても、該低濃度領域への多価金属化合物の移行により新たなイオン結合（多価金属塩）が形成されて、ガスバリア性が回復するものと考えることができる。しかも、低濃度領域が存在することによって、多層フィルムの可撓性が損なわれないため、成形加工性が良好となる。

これに対して、前記重合体層中でカルボキシル基含有重合体と多価金属化合物とを十分かつ均一に反応させてカルボキシル基含有重合体多価金属塩を形成させると、該重合体層の可撓性が低下して成形加工性が低下することに加えて、屈曲疲労によりガスバリア性が低下した場合に、新たなイオン結合の形成によるガスバリア性の回復が困難になる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

かくして、本発明によれば、カルボキシル基含有重合体と該カルボキシル基含有重合体の多価金属塩とを含有する重合体層(A)の片面または両面に多価金属化合物含有層(B)が隣接した層構成を有する多層フィルムであって、

(1) 重合体層(A)が、重合体層(A)中のカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度が多価金属化合物含有層(B)との隣接面から厚み方向に連続的に減少する濃度傾斜構造を有し、かつ、

(2) 重合体層(A)の赤外線吸収スペクトルに基づいて求められる波数  $1560\text{ cm}^{-1}$  での吸収ピーク高さ  $A_{1560}$  と波数  $1700\text{ cm}^{-1}$  での吸収ピークの高さ  $A_{1700}$  とのピーク比  $A_{1560}/A_{1700}$  が  $0.25$  以上である多層フィルムが提供される。

### 図面の簡単な説明

図 1 は、多層フィルムの層構成について、その一例を示す断面図である。

図 2 は、多層フィルムの層構成について、他の一例を示す断面図である。

図 3 は、TEM-EDX 測定によるポリアクリル酸層中での亜鉛の濃度分布  
5 について、その一例を示す図である。

図 4 は、TEM-EDX 測定によるポリアクリル酸層中での亜鉛の濃度分布  
について、他の一例を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

#### 10 1. カルボキシル基含有重合体：

本発明で使用するカルボキシル基含有重合体は、分子内に 2 個以上のカルボキシル基を有する重合体であり、「ポリカルボン酸重合体」と呼ばれることがある。カルボキシル基含有重合体としては、カルボキシル基含有不飽和単量体の単独重合体、カルボキシル基含有不飽和単量体の共重合体、カルボキシル基含有不飽和単量体と他の重合性単量体との共重合体、及び分子内にカルボキシル基を含有する多糖類（「酸性多糖類」ともいう）が代表的なものである。  
15

カルボキシル基には、遊離のカルボキシル基のみならず、酸無水物基（具体的には、ジカルボン酸無水物基）も含まれる。酸無水物基は、部分的に開環してカルボキシル基となってもよい。カルボキシル基の一部は、アルカリで中和されていてもよい。この場合、中和度は、20%以下であることが好ましい。  
20

また、ポリオレフィンなどのカルボキシル基を含有していない重合体にカルボキシル基含有不飽和単量体をグラフト重合してなるグラフト重合体も、  
25 カルボキシル基含有重合体として使用することができる。アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基）のような加水分解性のエステル基を持つ重合体を加水分解して、カルボキシル基に変換した重合体をカルボキシル基含有重合体として使用することもできる。

カルボキシル基含有不飽和単量体としては、 $\alpha$ ， $\beta$ -モノエチレン性不飽

和カルボン酸が好ましい。したがって、カルボキシル基含有重合体には、 $\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和カルボン酸の単独重合体、2種以上の $\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和カルボン酸の共重合体、及び $\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和カルボン酸と他の重合性単量体との共重合体が含まれる。他の重合性単量体としては、エチレン性不飽和単量体が代表的なものである。

$\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などの不飽和モノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物；これらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及びイタコン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の $\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和カルボン酸が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、及びマレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の $\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和カルボン酸がより好ましい。

$\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和カルボン酸と共重合可能な他の重合性単量体、特にエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン；プロピレン、1ーブテン、1ーペンテン、1ーヘキセン、1ーオクテンなどの $\alpha$ ーオレフィン；酢酸ビニルなどの飽和カルボン酸ビニルエステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸アルキルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸アルキルエステル類；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどの塩素含有ビニル単量体；フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのフッ素含有ビニル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；スチレン、 $\alpha$ ーメチルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；イタコン酸アルキルエステル類；などを挙げることができる。これらのエチレン性不飽和単量体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。また、カルボキシル基含有重合体が $\alpha$ 、 $\beta$ ーモノエチレン性不飽和カルボン酸と酢酸ビニルなどの飽和カルボン酸ビニルエステル類との共重合体である場合は、該共重合体をケン化して飽和カルボン酸ビニルエステル単位をビニルアルコール単位に変換した

共重合体も使用することができる。

カルボキシル基含有多糖類としては、例えば、アルギン酸、カルボキシメ  
チルセルロース、ペクチンなどの分子内にカルボキシル基を有する酸性多糖  
類を挙げることができる。これらの酸性多糖類は、それぞれ単独で、あるい  
5 は2種以上を組み合わせ使用することができる。また、酸性多糖類を $\alpha$ ,  
 $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸の(共)重合体と組み合わせ使用す  
ることもできる。

本発明で用いるカルボキシル基含有重合体が、 $\alpha$ ,  $\beta$ -モノエチレン性不  
飽和カルボン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体である場合  
10 には、得られるフィルムのガスバリア性、耐熱水性、耐水蒸気性の観点から、  
その共重合組成は、 $\alpha$ ,  $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸単量体組成が  
60モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好  
ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。

カルボキシル基含有重合体は、ガスバリア性、耐湿性、耐水性、耐熱水性、  
15 耐水蒸気性に優れ、高湿条件下でのガスバリア性にも優れたフィルムが得ら  
れやすい点で、 $\alpha$ ,  $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみの重合によっ  
て得られる単独重合体または共重合体であることが好ましい。カルボキシル  
基含有重合体が $\alpha$ ,  $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸のみからなる  
(共)重合体の場合、その好ましい具体例は、アクリル酸、メタクリル酸、  
20 クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、及びイタコン酸からなる群から選ばれ  
る少なくとも1種の $\alpha$ ,  $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸の重合によっ  
て得られる単独重合体、共重合体、及びそれらの2種以上の混合物である。  
これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸、及びマレイン酸からなる群よ  
り選ばれる少なくとも1種の $\alpha$ ,  $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸の単  
25 独重合体及び共重合体により好ましい。

カルボキシル基含有重合体としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、  
ポリマレイン酸、及びこれらの2種以上の混合物が特に好ましい。酸性多糖  
類としては、アルギン酸が好ましい。これらの中でも、入手が比較的容易で、  
諸物性に優れたフィルムが得られやすい点で、ポリアクリル酸が特に好まし



い。

カルボキシル基含有重合体の分子量は、特に制限されないが、フィルム形成性とフィルム物性の観点から、数平均分子量が2,000~10,000,000の範囲であることが好ましく、5,000~1,000,000の範囲であることがより好ましく、10,000~500,000の範囲であることがさらに好ましい。数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定することができる。GPC測定では、一般に、標準ポリスチレン換算で重合体の数平均分子量が測定される。

本発明のフィルムを構成する重合体として、カルボキシル基含有重合体以外にも、フィルムのガスバリア性、耐熱水性、耐水蒸気性などの特性を損なわない範囲内において、他の重合体を混合して用いることができる。多くの場合、カルボキシル基含有重合体のみを使用することが好ましい。

原料として使用するカルボキシル基含有重合体は、それを単独で用いて形成したフィルムについて、30℃及び相対湿度0%の乾燥条件下で測定した酸素透過係数が好ましくは $1,000\text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、より好ましくは $500\text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下、特に好ましくは $100\text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下のものであることが望ましい。原料として使用するカルボキシル基含有重合体の酸素透過係数が低すぎると、本発明の多層フィルムのガスバリア性、並びに熱水及び水蒸気に対する安定性（耐熱水性及び耐水蒸気性）が不十分となり易い。

原料として使用するカルボキシル基含有重合体の酸素透過係数は、以下の方法により求めることができる。カルボキシル基含有重合体を水に溶解して濃度10重量%の水溶液を調製する。この水溶液を、バーコーターを用いて、プラスチックフィルム基材上に塗布し、乾燥することにより、乾燥厚さ $1\mu\text{m}$ のカルボキシル基含有重合体層が形成されたコーティングフィルムを作製する。得られたコーティングフィルムについて、30℃及び相対湿度0%の条件下における酸素透過度を測定する。プラスチックフィルム基材として、その酸素透過度が比較的大きいプラスチックフィルムを用いる。得られたカ

ルボキシシル基含有重合体の乾燥塗膜を有するコーティングフィルムの酸素透過度が、基材として用いたプラスチックフィルム単独の酸素透過度に対して、10分の1以下であれば、その酸素透過度の測定値を実質的にカルボキシシル基含有重合体層単独の酸素透過度と見なすことができる。

- 5     上記のようにして得られた測定値は、厚さ1  $\mu\text{m}$ のカルボキシシル基含有重合体層の酸素透過度であるため、その測定値に1  $\mu\text{m}$ を乗じることにより、酸素透過係数に変換することができる。酸素透過度の測定は、例えば、モダンコントロール (Modern Control) 社製の酸素透過試験器オクストラン (OXTRAN) 2/20を用いて行うことができる。酸素透過度の測定方法は、ASTM D 3985-81 [JIS K 7126に規定されているB法 (等圧法) に相当] に従って実施する。測定値は、単位  $\text{cm}^3 (\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$  で表記することができるが、STPは、酸素の体積を規定するための標準条件 (0℃、1気圧) を意味するので、STPを割愛して表記することがある。
- 10

15

## 2. 多価金属化合物 :

- 本発明で用いる多価金属化合物は、金属イオンの価数が2以上の多価金属原子単体及び多価金属化合物である。したがって、本発明で使用する多価金属化合物には、多価金属原子単体も含まれる。多価金属の具体例としては、
- 20     ベリリウム、マグネシウム、カルシウムなどの周期表2A族の金属；チタン、ジルコニウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛などの遷移金属；アルミニウムを挙げることができるが、これらに限定されない。

- 多価金属化合物の具体例としては、多価金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、有機酸塩、無機酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。有機酸塩としては、例えば、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、乳酸塩、リン酸塩、亜リン酸塩、次亜リン酸塩、ステアリン酸塩、モノエチレン性不飽和カルボン酸塩が挙げられるが、これらに限定されない。無機酸塩としては、例えば、塩化物、硫酸塩、硝酸塩を挙げることができるが、これらに限定されない。多価金属のアルキルアルコキシドも多価金属化合物として使用することができ
- 25

る。これらの多価金属化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

多価金属化合物の中でも、塗工液（コーティング液）中での分散安定性と形成される多層フィルムのガスバリア性の観点から、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、及びジルコニウムの化合物が好ましく、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、亜鉛、コバルト、及びニッケルなどの2価金属の化合物がより好ましい。

好ましい2価金属化合物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化銅、酸化ニッケル、酸化コバルトなどの酸化物；炭酸カルシウムなどの炭酸塩；乳酸カルシウム、乳酸亜鉛、アクリル酸カルシウムなどの有機酸塩；マグネシウムメトキシドなどのアルコキシド；などを挙げることができるが、これらに限定されない。

多価金属化合物は、溶液または分散液として用いられる。これらの溶液または分散液は、塗工液として用いられる。塗工液は、多価金属化合物を含むものであるが、他に樹脂成分を含む塗料であってもよい。

多価金属化合物が塗工液中において粒子形状で用いられる場合には、塗工液の分散安定性と多価金属化合物含有層からの移行性の観点から、その平均粒子径が10 nm～10 μmの範囲が好ましく、12 nm～1 μmの範囲がより好ましく、15～500 nmの範囲が更に好ましく、15～50 nmの範囲が特に好ましい。

### 3. 多層フィルムの製造方法：

本発明の多層フィルムは、基材（支持体）上に、少なくとも1層のカルボキシル基含有重合体層と少なくとも1層の多価金属化合物含有層とを塗工法により隣接して形成する方法により製造することができる。多価金属化合物含有層から多価金属化合物がカルボキシル基含有重合体層中に移行し、そこでカルボキシル基含有重合体のカルボキシル基と多価金属塩を形成し、それによって、イオン結合（すなわち、イオン架橋）が導入される。

カルボキシル基含有重合体層と多価金属化合物含有層とが隣接しているこ

とが必要であるが、各層の配置数は、必要に応じて適宜定めることができる。カルボキシル基含有重合体層をA、多価金属化合物含有層をBとして表記すると、多層の層構成の具体例としては、例えば、A/B、B/A/B、A/B/Aが挙げられる。もちろん、所望により、A/B/A/B、B/A/B/A、B/A/B/A/Bなど4層以上の多層構成としてもよい。

基材としては、プラスチックフィルムが好ましく用いられる。プラスチックフィルムを構成するプラスチックの種類としては、特に制限されないが、例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン、環状ポリオレフィンなどのオレフィン重合体類及びその酸変性物；ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコールなどの酢酸ビニル重合体類及びその変性物；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類；ポリε-カプロラクトン、ポリヒドロキシブチレート、ポリヒドロキシバリレートなどの脂肪族ポリエステル類；ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン6/66共重合体、ナイロン6/12共重合体、メタキシレンアジパミド・ナイロン6共重合体などのポリアミド類；ポリエチレングリコール、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシドなどのポリエーテル類；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどのハロゲン化重合体類；ポリメチルアクリレート、ポリエチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリアクリロニトリルなどのアクリル重合体類；ポリイミド樹脂；その他、塗料用に用いるアルキド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などの樹脂；セルロース、澱粉、プルラン、キチン、キトサン、グルコマンナン、アガロース、ゼラチンなどの天然高分子化合物；などを挙げることができる。

基材としては、これらプラスチック類からなる未延伸フィルムや延伸フィ

5 ルムが好ましい。また、プラスチック類からなるフィルム（シートを含む）の表面上にケイ素酸化物、酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化ケイ素などの無機化合物；金属化合物などの薄膜が、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法により形成されたものを基材として用いることができる。

カルボキシル基含有重合体層を形成するには、カルボキシル基含有重合体と溶媒とを含有する塗工液（コーティング液）を調製し、この塗工液を基材上または多価金属化合物含有層上に塗布し、乾燥させる。溶媒としては、カルボキシル基含有重合体を均一に溶解または分散することができるものであればよく、特に限定はされないが、その具体例としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶媒；を挙げることができる。

カルボキシル基含有重合体と溶媒を含有する塗工液中のカルボキシル基含有重合体の濃度は、特に限定されないが、塗工液の安定性、均一性、塗工作業性などの観点から、好ましくは0.1～50重量%、より好ましくは1～40重量%、特に好ましくは5～30重量%の範囲であることが望ましい。カルボキシル基含有重合体を含有する塗工液には、ガスバリア性を損なわない範囲内で、必要に応じて、その他の重合体、柔軟剤、安定剤、アンチブロッキング剤、粘着剤、モンモリロナイトに代表される無機層状化合物、着色剤、紫外線吸収剤などの添加剤成分を適宜添加することができる。その添加量は、添加剤の総量として、カルボキシル基含有重合体の好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下であることが望ましい。

25 多価金属化合物含有層は、多価金属化合物を含有する塗工液を基材上またはカルボキシル基含有重合体層上に塗布し、乾燥することにより形成することができる。多価金属化合物を含有する塗工液は、多価金属化合物を溶媒に溶解または分散させることにより調製することができる。

溶媒は、多価金属化合物を均一に溶解または分散することができるもので

あればよく、特に限定されないが、その具体例としては、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ジメチルスルホキシド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルリン酸トリアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの極性有機溶媒；トルエン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素類；を  
5 挙げることができる。これらの溶媒は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

多価金属化合物を含有する塗工液には、必要に応じて、樹脂成分、分散剤、界面活性剤、柔軟剤、安定剤、膜形成剤、アンチブロッキング剤、粘着剤などの添加剤を適宜添加することができる。多価金属化合物の分散性及び塗工  
15 性を向上させる観点から、使用する溶媒に可溶な樹脂成分を含有させることが好ましい。

多価金属化合物を含有する塗工液に添加する樹脂成分としては、例えば、アルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂  
20 などの塗料用として汎用のバインダー樹脂を挙げることができる。これらの樹脂は、多価金属化合物と反応するカルボキシル基を含有しない樹脂である。塗工液中の多価金属化合物、樹脂成分、その他の添加剤の総量（濃度）は、塗工液の安定性や塗工作業性などの観点から、好ましくは1～50重量%、より好ましくは3～45重量%、特に好ましくは5～40重量%の範囲である  
25 ことが望ましい。

基材上に、カルボキシル基含有重合体を含有する塗工液または多価金属化合物を含有する塗工液を塗工する際には、カルボキシル基含有重合体層または多価金属化合物含有層と基材との接着性を向上させるために、接着剤（プライマー）を基材表面に塗工することができる。接着剤の種類は、特に限定

されないが、その具体例としては、ドライラミネート用、アンカーコート用、プライマー用として用いられている溶媒に可溶性のアルキッド樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、硝化綿、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂を挙げることができる。

- 5 基材上に、カルボキシル基含有重合体層と多価金属化合物含有層とが隣接して配置されるように、各塗工液を塗布し、乾燥させる。この場合、1つの塗工液を塗布し、乾燥させた後、その上に他の塗工液を塗布し、乾燥させる方法を採用する。層構成としては、前述の層構成を採用することができるが、基材層をも含めた好ましい層構成としては、例えば、基材層を「基材」、カル
- 10 ボキシル基含有重合体層をA、多価金属化合物含有層をBとして表記すると、多層の層構成の具体例としては、例えば、図1に示す「基材/A/B」（基材1/カルボキシル基含有重合体層2/多価金属化合物含有層3）、図2に示す「基材/B/A/B」（基材21/多価金属化合物含有層22/カルボキシル基含有重合体層23/多価金属化合物含有層24）、あるいは「基材/A/B
- 15 /A」が挙げられる。もちろん、これ以上の多層となるようにA及びBを交互に重ねて配置してもよい。基材とその上の塗膜との密着性を高めるために、前述の接着剤層を配置することもできる。

- 各塗工液の塗工方法としては、スプレー法、ディッピング法、コーターを用いた塗布法、印刷機による印刷法など任意である。コーターや印刷機を用
- 20 いて塗布する場合には、ダイレクトグラビア方式、リバースグラビア方式、キスリバースグラビア方式、オフセットグラビア方式などのグラビアコーター；リバースロールコーター、マイクログラビアコーター、エアナイフコーター、ディップコーター、バーコーター、コンマコーター、ダイコーターなどの各種方式を採用することができる。

- 25 塗膜の乾燥方法は、特に制限されず、溶媒を蒸発させて固形層を得ることができる方法であればよく、例えば、自然乾燥による方法、所定の温度に設定したオープン中で乾燥させる方法、その他の任意の乾燥手段を用いる方法などが挙げられる。その他の乾燥方法としては、各種コーターに付属するアーチドライヤー、フローティングドライヤー、ドラムドライヤー、赤外線ド

ライヤーなどの乾燥機が代表的なものである。乾燥条件は、塗膜やフィルム、基材などが熱による損傷を蒙らない範囲で任意に設定することができる。乾燥は、塗膜中の溶媒が実質的に除去されるまで行う。

カルボキシル基含有重合体層の乾燥厚みは、特に限定されないが、フィルム形成時の成形性やフィルムのハンドリング性の観点で、通常  $0.001\mu\text{m}$  ~  $1\text{mm}$ 、好ましくは  $0.01\sim 100\mu\text{m}$ 、より好ましくは  $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 、特に好ましくは  $0.5\sim 5\mu\text{m}$  の範囲である。多価金属化合物含有層の乾燥厚みは、通常  $0.001\mu\text{m}$  ~  $1\text{mm}$ 、好ましくは  $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 、より好ましくは、 $0.1\sim 10\mu\text{m}$  の範囲である。

10 基材上に各層を形成した後、カルボキシル基含有重合体層中へ隣接する多価金属化合物含有層から多価金属化合物を移行させて、カルボキシル基含有重合体の多価金属塩を形成し、カルボキシル基含有重合体層を「カルボキシル基含有重合体と該カルボキシル基含有重合体の多価金属塩とを含有する重合体層(A)」に変換する。多価金属化合物の移行は、多価金属イオンの形態での移行を含むので、以下、「多価金属イオンの移行」という。

多価金属イオンの移行は、多層フィルムを常温・常湿下で長時間放置することによって行うことができるが、多価金属イオンの移行を加速化させ、多層フィルムの二次成形加工前に所望のガスバリア性（酸素ガス透過度または酸素ガス透過係数）の水準を有し、しかもカルボキシル基含有重合体多価金属塩の所望の濃度傾斜構造を形成するには、所定の湿度と温度に調製した雰囲気下でエージング（調湿処理）することが望ましい。

エージング方法としては、多層フィルムを、相対湿度が通常  $20\%$  以上、好ましくは  $40\sim 100\%$ 、より好ましくは  $60\sim 100\%$ 、温度が通常  $5^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $20^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは  $30^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$  の雰囲気下に放置する方法が挙げられる。エージングは、上記の条件に調整した気相中または液相中で行う。エージング時間は、相対湿度や温度によって適宜調整し、所望のガスバリア性と濃度傾斜構造が形成されるまでとするが、好ましくは  $10$  日以内、より好ましくは  $5$  日以内、さらに好ましくは  $2$  日以内である。エージング時の圧力は、 $0.001\text{MPa}$  ( $0.01\text{a}$



t m) ~ 1 0 0 0 M P a ( 1 0 0 0 0 a t m ) の範囲から適宜選択することができる。

#### 4. 多層フィルム：

- 5 本発明の多層フィルムは、カルボキシル基含有重合体と該カルボキシル基含有重合体の多価金属塩とを含有する重合体層 (A) が、該重合体層 (A) 中のカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度が多価金属化合物含有層 (B) との隣接面から厚み方向に連続的に減少する濃度傾斜構造を有していることが必要である。
- 10 濃度傾斜構造は、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) または走査型電子顕微鏡 (SEM) により像観察を行って測定点を決定し、そして、フィルム [重合体層 (A)] の断面厚み方向での元素組成分布をエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX) により測定することにより、同定することができる。重合体層 (A) の厚みが 5  $\mu$  m 程度かそれより薄い薄膜の場合には、空間分解能及び観察サンプル作成の観点から、TEM による像観察を行い、EDX により
- 15 元素組成分布を同定することが好ましい。
- EDX 測定により、測定点での炭素原子数 C に対する多価金属原子数 M の比 M/C を測定することができる。隣接する多価金属化合物含有層からの厚み方向の距離を横軸とし、元素モル数比 M/C を縦軸にしたグラフを作成し、
- 20 M/C 値をプロットすると、例えば、図 3 及び図 4 に示すような濃度傾斜構造を観察することができる。重合体層 (A) 中で多価金属元素は、カルボキシル基含有重合体のカルボキシル基と塩を形成しており、厚み方向での多価金属元素の濃度分布は、重合体層 (A) 中でのカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度分布を示す。
- 25 カルボキシル基含有重合体層を A、多価金属化合物含有層を B として表記すると、図 3 は、「A/B」の層構成の場合を示し、図 4 は、「B/A/B」の層構成の場合を示す。

前述のエージング処理を進めすぎると、濃度傾斜構造が損なわれる。本発明の多層フィルムの重合体層 (A) がカルボキシル基含有重合体多価金属塩の

濃度傾斜構造を有し、低濃度領域を有することにより、金属イオン架橋に伴う該重合体層の可撓性の低下を防ぎ、二次加工性を高めることができる。さらに、低濃度領域が存在することにより、多層フィルムが折り曲げ加工されたり、多層フィルムから形成した成形品が屈曲疲労を受けたりして、酸素ガスバリア性が一時的に低下しても、低濃度領域に多価金属イオンが移行することによって、ガスバリア性が回復する。

このように、重合体層 (A) がカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度傾斜構造を有すること、それによって、適度の低濃度領域が存在することによって、加工性及びガスバリア性を両立させることができる。

- 10 重合体層 (A) の濃度傾斜構造は、エネルギー分散型 X 線分光法による厚み方向での元素組成分析結果に基づいて算出した元素モル数比〔金属元素 (n 価) / C 元素〕が  $0 \sim 0.06/n$  の範囲内にあるカルボキシル基含有重合体多価金属塩の低濃度領域を、重合体層 (A) の厚み比率で  $5 \sim 80\%$  の割合で有することが好ましい。低濃度領域の元素モル数比は、好ましくは  $0 \sim 0.05/n$ 、より好ましくは  $0 \sim 0.04/n$  の範囲である。低濃度領域の厚み比率は、好ましくは  $5 \sim 70\%$ 、より好ましくは  $5 \sim 60\%$  の範囲である。低濃度領域として、カルボキシル基含有重合体多価金属塩が実質的に存在しない元素モル数比  $0 \sim 0.04/n$  の範囲を、重合体層 (A) の厚み比率で  $5 \sim 30\%$  の範囲で含むことが特に好ましい。
- 20 他方、ガスバリア性、耐水性、耐熱水性、及び耐水蒸気性の観点から、重合体層 (A) の濃度傾斜構造は、エネルギー分散型 X 線分光法による厚み方向での元素組成分析結果に基づいて算出した元素モル数比〔金属元素 (n 価) / C 元素〕が  $0.06/n$  超過  $0.33/n$  以下の範囲内にあるカルボキシル基含有重合体多価金属塩の高濃度領域を重合体層 (A) の厚み比率で  $20 \sim 95\%$  の割合で多価金属化合物含有層 (B) に隣接して有することが望ましい。高濃度領域の元素モル数比は、好ましくは  $0.07 \sim 0.33/n$ 、より好ましくは  $0.08 \sim 0.33/n$  の範囲である。高濃度領域の厚み比率は、好ましくは  $20 \sim 80\%$ 、より好ましくは  $20 \sim 70\%$  の範囲である。

本発明の多層フィルムは、ガスバリア性、耐水性、耐熱水性、及び耐水蒸

気性の観点から、重合体層(A)の赤外線吸収スペクトルに基づいて求められる波数 $1560\text{ cm}^{-1}$ での吸収ピーク高さ $A_{1560}$ と波数 $1700\text{ cm}^{-1}$ での吸収ピークの高さ $A_{1700}$ とのピーク比 $A_{1560}/A_{1700}$ が0.25以上であることが好ましい。このピーク比は、より好ましくは0.30以上、特に好ましくは0.40以上である。このピーク比の測定法は、実施例に記載されている。

このピーク比は、多価金属化合物によるイオン化の程度を示す一つの指標である。このピーク比が小さすぎると、多層フィルムの製品への加工時に十分なガスバリア性、耐水性、耐熱水性、耐水蒸気性を得ることが困難になる。

また、本発明の多層フィルムは、全カルボキシル基含有重合体層(A)中に含まれるカルボキシル基の合計( $A_t$ )に対する全カルボキシル基含有重合体層(A)と全多価金属化合物含有層(B)の中に含まれる多価金属化合物の合計( $B_t$ )とに基づいて算出されるカルボキシル基に対する多価金属化合物の化学当量が1.0以上であることが好ましい。この化学当量は、多層フィルムの成形加工性及び透明性の観点から、好ましくは1.0~10.0、より好ましくは1.0~5.0の範囲であることが望ましい。

カルボキシル基の合計は、遊離のカルボキシル基だけではなく、カルボン酸多価金属塩となっているカルボキシル基など他の形態となっているものをも含む。同様に、多価金属化合物の合計は、カルボン酸多価金属塩となっているものも含む。また、これらの計算は、多層構成の全層について行う。

化学当量は、例えば、以下のようにして求めることができる。カルボキシル基含有重合体がポリアクリル酸で多価金属化合物が酸化マグネシウムの場合を例に挙げて説明する。ポリアクリル酸の質量を100gとした場合、ポリアクリル酸の単量体単位の分子量は72であり、単量体1分子当たり1個のカルボキシル基を有するため、ポリアクリル酸100g中のカルボキシル基の量は、1.39モルである。このとき、ポリアクリル酸100gに対する1.0化学当量とは、1.39モルを中和する塩基の量である。ポリアクリル酸100gに対して、酸化マグネシウムを1.0化学当量の割合で使用する場合、1.39モルのカルボキシル基を中和するだけの酸化マグネシウ

ムを使用すればよい。マグネシウムの価数は2価であり、酸化マグネシウムの分子量は40であるため、ポリアクリル酸100gに対する1.0化学当量の酸化マグネシウムとは、27.8g(0.695モル)である。

本発明の多層フィルムは、折り曲げ加工や屈曲疲労により酸素ガスバリア性が低下しても、エージング処理によって、酸素ガスバリア性を回復させることができる。より具体的に、筒状に成形した多層フィルムを試料とし、ASTM F 392の規定に従って温度5℃及び相対湿度10%の条件下でゲルボテスターによりゲルボフレックス150回の屈曲試験を行った後、該試料を温度30℃及び相対湿度80%の環境下で20時間エージングしたとき、ASTM D 3985-81に従って温度30℃及び相対湿度0%の条件下で測定したエージング後の試料の酸素透過度が屈曲試験前の試料の酸素透過度の好ましくは±50%以内、より好ましくは±30%以内、特に好ましくは±10%以内に維持されていることが望ましい。

本発明の多層フィルムは、温度30℃と相対湿度0%、及び温度30℃と相対湿度80%のいずれの条件下においても、酸素透過度が好ましくは1,000cm<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup>・day・MPa)以下、より好ましくは500cm<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup>・day・MPa)以下、特に好ましくは100cm<sup>3</sup>(STP)/(m<sup>2</sup>・day・MPa)以下のガスバリア性を有するものであることが望ましい。

本発明の多層フィルムは、所望により基材を除去することができるが、包装材料の用途では、基材を含む多層フィルムとして用いることが多い。また、本発明の多層フィルムには、必要に応じて、ラミネーション法やコーティング法などにより、他の樹脂層を1層以上配置することができる。他の樹脂層としては、基材として用いた樹脂層が挙げられるが、それらに限定されず、ヒートシール性、耐摩耗性、耐熱性などの所望の特性を付与することができる各種樹脂層を配置することが可能である。さらに、本発明の多層フィルムには、所望により、ラミネーション法や蒸着法により金属箔やケイ素酸化物などの層を1層以上形成することができる。

本発明の多層フィルムは、酸素によって変質を受け易い食品、飲料、薬品、

医薬品、電子部品などの包装材料として好適である。本発明の多層フィルムは、ボトル、カップ、トレイ、チューブ、袋などの包装容器の材料として好適である。このような容器への二次成形加工は、ヒートシール、シート成形（真空成形及び／または圧空成形）など任意である。本発明の多層フィルムは、成形加工時に折り曲げ加工がされても、ガスバリア性を経時的に回復することができる。また、本発明の多層フィルムを用いて形成した容器などの成形品は、屈曲疲労を受けても、ガスバリア性を高度に維持することができる。

10

### 実施例

以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明について、より具体的に説明する。本発明における物性及び特性の測定法及び評価法は、下記のとおりである。

#### (1) 赤外線吸収スペクトル測定：

15 赤外線吸収スペクトルは、島津社製FTIR8200を用いて、全反射減衰法（ATR法）により測定した。フィルムの赤外線吸収スペクトルに基づいて、ピーク高さ比 $A_{1560}/A_{1700}$ を求めた。ここで、 $A_{1560}$ は、カルボキシル基の塩（ $-\text{COO}^-$ ）に帰属される波数 $1560\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に起因する赤外線吸収スペクトルの吸収ピーク高さである。すなわち、カルボン酸塩（ $-\text{COO}^-$ ）に帰属される $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は、一般に、波数 $1600\text{ cm}^{-1}\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に $1560\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。

25  $A_{1700}$ は、前記 $A_{1560}$ とは分離独立した赤外線吸収ピークであり、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）に帰属される波数 $1700\text{ cm}^{-1}$ 付近の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動に起因する赤外線吸収スペクトルの吸収ピーク高さである。すなわち、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）に帰属される $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は、波数 $1800\text{ cm}^{-1}\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の赤外光波数領域に $1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に吸収極大を有する吸収ピークを与える。

フィルムの吸光度は、フィルム中に存在する赤外活性を持つ化学種の量と

比例関係にある。したがって、赤外線吸収スペクトルのピーク比  $A_{1560}/A_{1700}$  は、フィルム中でカルボキシル基含有重合体のカルボキシル基が多価金属と塩を形成したカルボン酸塩 ( $-COO^-$ ) と遊離カルボキシル基 ( $-COOH$ ) の量比を表す尺度として用いることができる。この比は、イオン化の程度を表わす指標でもある。

(2) 酸素透過度の測定：

フィルムの酸素透過度は、モダンコントロール (Modern Control) 社製の酸素透過試験器 Oxttran 2/20 を用いて、温度 30℃ 及び相対湿度 0% の条件下で測定した。測定方法は、ASTM D 3985-81 (JIS K 7126 の B 法に相当) に従って行った。測定値の単位は、 $cm^3 (STP) / (m^2 \cdot day \cdot MPa)$  である。「STP」は、酸素の体積を規定するための標準条件 (0℃、1 気圧) を意味する。

酸素透過度は、下記の屈曲試験前と屈曲試験後に測定した。さらに、屈曲試験後、試料を温度 30℃ 及び相対湿度 80% の環境下で 20 時間エージングし、このエージングした試料 (調湿試料という) についても、酸素透過度を測定した。

(3) 屈曲試験：

ASTM F 392 の規定に従って、温度 5℃ 及び相対湿度 10% の条件下でゲルボテスターを用いて屈曲試験を行った。筒状に成形したフィルムをねじって、さらにそれを圧縮する操作を繰り返す方法であり、フィルムの耐屈曲疲労試験法として用いた。具体的に、筒状に成形した多層フィルムを試料とし、前記条件下でゲルボテスターによりゲルボフレックス 150 回の屈曲試験を行った。

(4) 濃度傾斜構造の測定：

観察しようとする多層フィルムをエポキシ樹脂 (日新 EM 株式会社製、商品名「Quentol 812」) で包埋した。この包埋物を約  $0.5 \times 0.5$  mm 角にトリミングして、ウルトラミクロトーム (Reichert-Nissei 社製、商品名「ULTRACUT. N」) を用いて超薄切片を得た。この超薄切片の厚みは、約 100 nm であった。

得られた超薄切片の透過型電子顕微鏡（TEM）像観察を、日立製作所社製透過型電子顕微鏡HF-2000を用いて行い、測定点を決定した。そして、フィルム断面厚み方向での元素組成分布をエネルギー分散型X線分光法（EDX）により測定した。エネルギー分散型X線分光法の測定条件は、下

5 記のとおりである。

測定装置： NORAN社製元素分析装置VOYAGER III、

X線検出器： Si/Li半導体検出器、

エネルギー分解能： 137 eV、

X線取出し角： 22° (side take up方式)、

10 加速電圧： 200 kV、

ビーム径： 約1 nmφ、

取り込時間： 30秒間。

炭素原子数Cに対する多価金属原子数Mの比M/Cにより、カルボキシル基含有重合体とカルボキシル基含有重合体多価金属塩とを含む重合体層中で  
15 の多価金属元素成分の濃度分布を評価した。

前記重合体層中で多価金属元素は、カルボキシル基と塩を形成しており、厚み方向での多価金属元素の濃度分布は、重合体層中でのカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度分布を示す。すなわち、フィルム断面厚み方向での炭素原子数Cに対する多価金属原子数Mの比M/Cを傾斜構造の同定として  
20 て用いた。

### 実施例 1

ポリアクリル酸水溶液〔東亜合成（株）製、商品名「アロン<sup>TM</sup>A-10H」、濃度25重量%、数平均分子量200,000〕を蒸留水で希釈し、濃度10重量%のポリアクリル酸（PAA）水溶液を調製した。得られた水溶液を、延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム〔PETフィルム：東レ（株）製、商品名「ルミラー<sup>TM</sup>S10」、厚さ12μm、90℃の熱水中に30秒間浸漬したときの熱収縮率が0.5%〕上にバーコーター（RK PRINT-COAT INSTRUMENT社製、商品名「K303PROO

FER<sup>TM</sup>)を用いて塗布し、塗膜をドライヤーにより乾燥させた。ポリアクリル酸の乾燥塗布量は、 $0.90 \text{ g/m}^2$ で、塗膜(フィルム)の乾燥厚みは、 $1.0 \mu\text{m}$ であった。

このようにして得られたPAAフィルム上に、前記と同じバーコーターを用いて、超微粒子酸化亜鉛含有塗料〔住友大阪セメント(株)製、商品名「ZR133」、全不揮発成分33重量%、酸化亜鉛超微粒子18重量%〕を塗布し、乾燥させて、「PET/PAA/ZnO含有層」の層構成を有する多層フィルムを調製した。超微粒子酸化亜鉛含有塗料の乾燥塗布量は、 $2.7 \text{ g/m}^2$ であり、乾燥膜厚は、 $1.5 \mu\text{m}$ であった。この塗料の樹脂成分は、  
5  
10 不飽和ポリエステル樹脂であり、硬化剤のイソシアネート化合物とリン酸エステル系界面活性剤を含んでいる。

この多層フィルムを、温度 $30^\circ\text{C}$ 及び相対湿度80%の雰囲気調整した恒温恒湿槽中に24時間静置して、ZnイオンをPAAフィルム中に移行せしめ、固相反応でPAAの亜鉛塩を形成させた。この多層フィルムは、図1  
15 に示すように、基材1、カルボキシル基含有重合体層2、及び多価金属化合物含有層3からなる層構成を有している。

このようにして得られた多層フィルムについて、赤外線吸収スペクトルのピーク比 $A_{1560}/A_{1700}$ 、酸素透過度、PAAフィルムの厚み方向での亜鉛濃度分布を測定した。測定結果を表1に示す。

20 亜鉛の濃度分布は、金属化合物層からの厚み方向の距離に対して元素モル数比( $\text{Zn}/\text{C}$ )の値をプロットして図3に示した。図3から明らかなように、PAA層中で亜鉛濃度は、ZnO含有層との隣接面から厚み方向に連続的に減少する濃度傾斜構造を示している。この測定結果は、PAA層が、該PAA層中のカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度が多価金属化合物  
25 含有層との隣接面から厚み方向に連続的に減少する濃度傾斜構造を有することを示している。

酸素透過度は、屈曲試験前と屈曲試験後の多層フィルムについて測定した。また、酸素透過度は、多層フィルム試料をゲルボテスターによりゲルボフレックス150回の屈曲試験を行った後、該試料を温度 $30^\circ\text{C}$ 及び相対湿度8



0%の環境下で20時間エージングし、このエージングした試料についても測定した。

上記で作成した多層フィルム試料の酸素透過度は、温度30℃及び相対湿度80%の条件下でも測定した。その結果、酸素透過度〔 $\text{cm}^3(\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 〕は、屈曲疲労試験前が15、屈曲疲労試験後が52、そして屈曲疲労試験後に調湿後が30であった。したがって、本発明の多層フィルムは、高湿条件下でも優れた酸素ガスバリア性を示すことが分かる。

10

## 実施例 2

超微粒子酸化亜鉛含有塗料〔住友大阪セメント（株）製、商品名「ZR133」〕をPETフィルム〔東レ（株）製、商品名「ルミラー<sup>TM</sup>S10」〕上にバーコーター（RK PRINT-COAT INSTRUMENT社製、商品名「K303PROOFER<sup>TM</sup>）を用いて塗布し、塗膜をドライヤーにより乾燥させた。超微粒子酸化亜鉛含有塗料の乾燥塗布量は、2.4 g/ $\text{m}^2$ であり、乾燥膜厚は、1.3  $\mu\text{m}$ であった。

他方、ポリアクリル酸水溶液〔東亜合成（株）製、商品名「アロン<sup>TM</sup>A-10H」〕を蒸留水で希釈し、濃度10重量%のPAA水溶液を調製した。上記で形成したZnO含有層の上に、前記と同じバーコーターを用いてPAA水溶液を塗布し、乾燥させて、「PET/ZnO含有層/PAA」からなる層構成の多層フィルムを作製した。PAAの乾燥塗布量は、1.8 g/ $\text{m}^2$ で、乾燥厚みは、2.0  $\mu\text{m}$ であった。

さらに、前記多層フィルムのPAA層上に、前記と同じ超微粒子酸化亜鉛含有塗料を、バーコーターを用いて塗布し、乾燥させて、「PET/ZnO含有層/PAA/ZnO含有層」の層構成を持つ多層フィルムを調製した。超微粒子酸化亜鉛含有塗料の乾燥塗布工量は、2.4 g/ $\text{m}^2$ であり、乾燥膜厚は、1.3  $\mu\text{m}$ であった。

この多層フィルムを、温度30℃及び相対湿度80%の雰囲気調整した恒温恒湿槽中に24時間静置して、ZnイオンをPAAフィルム中に移行せ

しめ、固相反応でPAAの亜鉛塩を形成させた。

この多層フィルムは、図2に示すように、基材21、多価金属化合物含有層22、カルボキシル基含有重合体層23、及び多価金属化合物含有層24からなる層構成を有している。

- 5      このようにして得られた多層フィルムについて、赤外線吸収スペクトルのピーク比 $A_{1560}/A_{1700}$ 、酸素透過度、PAAフィルムの厚み方向での亜鉛濃度分布を測定した。結果を表1に示す。

- 亜鉛の濃度分布は、金属化合物層からの厚み方向の距離に対して元素モル数比( $Zn/C$ )の値をプロットして図4に示した。図4から明らかなよう  
10      に、PAA層中で亜鉛濃度は、ZnO含有層との隣接面から厚み方向に連続的に減少する濃度傾斜構造を示している。この多層フィルムでは、PAA層の両面がZnO含有層と隣接しているため、図4に示す測定結果は、PAA層が、該PAA層中のカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度が多価金属化合物含有層との隣接面から厚み方向に該PAA層の中心部まで連続的に  
15      減少する濃度傾斜構造を有することを示している。

#### 比較例1

- PETフィルム〔東レ(株)製、商品名「ルミラー<sup>TM</sup>S10」〕上に、ベルジャー蒸着器を用いてケイ素酸化物( $SiO_2$ )の蒸着膜を堆積させた。こ  
20      のようにして得られた「PET/ $SiO_2$ 蒸着膜」の層構成を有する多層フィルムについて、酸素透過度を測定した。結果を表1に示す。

表 1

	TEM-EDX による多価金属塩の濃度傾斜構造の有無	IRスペクトルのピーク比 $A_{1560}/A_{1700}$ *1	カルボキシル基に対する多価金属化合物の化学当量*2	酸素透過度*3		
				-	屈曲疲労後 *4	屈曲疲労後に調湿 *5
実施例 1	有り	0.5	2.0	68	170	67
実施例 2	有り	0.5	2.0	34	90	32
比較例 1	無し SiO <sub>2</sub> 蒸着膜	-	-	50	1000	1000

## (脚注)

- (\*1) ATR法によるフィルムの赤外線吸収スペクトルにおけるピーク高さの  
5 比  $A_{1560}/A_{1700}$  である。
- (\*2) 互いに隣接する全てのカルボキシル基含有重合体中に含まれるカルボキシル基の合計と多価金属化合物の合計とに基づいて算出されるカルボキシル基に対する多価金属化合物の化学当量である。
- (\*3) 酸素透過度の単位は、 $\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  (温度 3  
10  $0^\circ\text{C}$ 、相対湿度 0%) である。基材として用いた PET フィルムの酸素透過度は、 $1,400 \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa}$  (温度  $30^\circ\text{C}$ 、相対湿度 0%) であった。
- (\*4) ゲルボテスターによるゲルボフレックスを 150 回実施する屈曲疲労試験後の酸素透過度である。
- 15 (\*5) ゲルボテスターによるゲルボフレックス 150 回実施後に、温度  $30^\circ\text{C}$ 、相対湿度 80% の環境下で 20 時間調湿処理した試料の酸素透過度である。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、ガスバリア性、耐湿性、耐水性、耐熱水性、耐水蒸気性  
20 に優れ、低湿条件下ではもとより、高湿条件下でのガスバリア性に優れた多層フィルムを提供することができる。本発明の多層フィルムは、成形時に折り曲げ加工されたり、成形後に成形品が繰り返し屈曲を受けたりしてガスバ

リア性が低下しても、経時によりガスバリア性が回復する。本発明の多層フィルムは、これらの諸特性を生かして、例えば、包装材料の分野で好適に用いることができる。

## 請求の範囲

1. カルボキシル基含有重合体と該カルボキシル基含有重合体の多価金属塩とを含有する重合体層(A)の片面または両面に多価金属化合物含有層(B)が隣接した層構成を有する多層フィルムであって、
- (1) 重合体層(A)が、重合体層(A)中のカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度が多価金属化合物含有層(B)との隣接面から厚み方向に連続的に減少する濃度傾斜構造を有し、かつ、
- (2) 重合体層(A)の赤外線吸収スペクトルに基づいて求められる波数  $1560\text{ cm}^{-1}$  での吸収ピーク高さ  $A_{1560}$  と波数  $1700\text{ cm}^{-1}$  での吸収ピークの高さ  $A_{1700}$  とのピーク比  $A_{1560}/A_{1700}$  が  $0.25$  以上である多層フィルム。
2. 多層フィルムが、重合体層(A)/多価金属化合物含有層(B)の層構成を有し、かつ、重合体層(A)が、該重合体層(A)中のカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度が多価金属化合物含有層(B)との隣接面から厚み方向に該重合体層(A)の反対面まで連続的に減少する濃度傾斜構造を有する請求項1記載の多層フィルム。
3. 多層フィルムが、重合体層(A)/多価金属化合物含有層(B)/重合体層(A)の層構成を有し、かつ、各重合体層(A)が、該重合体層(A)中のカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度が多価金属化合物含有層(B)との隣接面から厚み方向に該重合体層(A)の反対面まで連続的に減少する濃度傾斜構造を有する請求項1記載の多層フィルム。
4. 多層フィルムが、多価金属化合物含有層(B)/重合体層(A)/多価金属化合物含有層(B)の層構成を有し、かつ、該重合体層(A)が、該重合体層(A)中のカルボキシル基含有重合体多価金属塩の濃度が各多価金属化合物含有層(B)との隣接面から厚み方向に該重合体層(A)の中心部まで連続的に減少する濃度

傾斜構造を有する請求項 1 記載の多層フィルム。

5. 重合体層 (A) の濃度傾斜構造が、エネルギー分散型 X 線分光法による厚み方向での元素組成分析結果に基づいて算出した元素モル数比〔金属元素 (n 価) / C 元素〕が  $0 \sim 0.06/n$  の範囲内にあるカルボキシル基含有重合体多価金属塩の低濃度領域を重合体層 (A) の厚み比率で  $5 \sim 80\%$  の割合で有するものである請求項 1 記載の多層フィルム。

6. 重合体層 (A) の濃度傾斜構造が、エネルギー分散型 X 線分光法による厚み方向での元素組成分析結果に基づいて算出した元素モル数比〔金属元素 (n 価) / C 元素〕が  $0.06/n$  超過  $0.33/n$  以下の範囲内にあるカルボキシル基含有重合体多価金属塩の高濃度領域を重合体層 (A) の厚み比率で  $20 \sim 95\%$  の割合で多価金属化合物含有層 (B) に隣接して有するものである請求項 1 記載の多層フィルム。

7. 重合体層 (A) が、エネルギー分散型 X 線分光法による厚み方向での元素組成分析結果に基づいて算出した元素モル数比〔金属元素 (n 価) / C 元素〕が  $0.06/n$  超過  $0.33/n$  以下の範囲内にあるカルボキシル基含有重合体多価金属塩の高濃度領域を重合体層 (A) の厚み比率で  $20 \sim 95\%$  の割合で多価金属化合物含有層 (B) に隣接して有し、かつ、多価金属化合物含有層 (B) との隣接面とは反対面側に、元素モル数比〔金属元素 (n 価) / C 元素〕が  $0 \sim 0.06/n$  の範囲内にあるカルボキシル基含有重合体多価金属塩の低濃度領域を重合体層 (A) の厚み比率で  $5 \sim 80\%$  の割合で有するものである請求項 2 記載の多層フィルム。

8. 各重合体層 (A) が、エネルギー分散型 X 線分光法による厚み方向での元素組成分析結果に基づいて算出した元素モル数比〔金属元素 (n 価) / C 元素〕が  $0.06/n$  超過  $0.33/n$  以下の範囲内にあるカルボキシル基含有重合体多価金属塩の高濃度領域を重合体層 (A) の厚み比率で  $20 \sim 95\%$  の

割合で多価金属化合物含有層(B)に隣接して有し、かつ、多価金属化合物含有層(B)との隣接面とは反対面側に、元素モル数比〔金属元素(n価)／C元素〕が $0 \sim 0.06/n$ の範囲内にあるカルボキシル基含有重合体多価金属塩の低濃度領域を重合体層(A)の厚み比率で5～80%の割合で有するものである請求項3記載の多層フィルム。

9. 重合体層(A)が、エネルギー分散型X線分光法による厚み方向での元素組成分析結果に基づいて算出した元素モル数比〔金属元素(n価)／C元素〕が $0.06/n$ 超過 $0.33/n$ 以下の範囲内にあるカルボキシル基含有重合体多価金属塩の高濃度領域を重合体層(A)の厚み比率で合計20～95%の割合で各多価金属化合物含有層(B)に隣接して有し、かつ、中心部に、元素モル数比〔金属元素(n価)／C元素〕が $0 \sim 0.06/n$ の範囲内にあるカルボキシル基含有重合体多価金属塩の低濃度領域を重合体層(A)の厚み比率で5～80%の割合で有するものである請求項4記載の多層フィルム。

15

10. 全カルボキシル基含有重合体層(A)中に含まれるカルボキシル基の合計(A<sub>t</sub>)に対する全カルボキシル基含有重合体層(A)と全多価金属化合物含有層(B)の中に含まれる多価金属化合物の合計(B<sub>t</sub>)とに基づいて算出されるカルボキシル基に対する多価金属化合物の化学当量が1.0以上である請求項1記載の多層フィルム。

20

11. 筒状に成形した多層フィルムを試料とし、ASTM F 392の規定に従って温度5℃及び相対湿度10%の条件下でゲルボテスターによりゲルボフレックス150回の屈曲試験を行った後、該試料を温度30℃及び相対湿度80%の環境下で20時間エージングしたとき、ASTM D 3985-81に従って温度30℃及び相対湿度0%の条件下で測定したエージング後の試料の酸素透過度が屈曲試験前の試料の酸素透過度の±50%以内に維持されている請求項1記載の多層フィルム。

25

12. カルボキシル基含有重合体が、それを単独で成形したフィルムについて、30℃及び相対湿度0%の低湿度条件下で測定した酸素透過係数が $1,000\text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m} / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下となるものである請求項1記載の多層フィルム。

5

13. カルボキシル基含有重合体が、カルボキシル基含有不飽和単量体の単独重合体、カルボキシル基含有不飽和単量体の共重合体、カルボキシル基含有不飽和単量体と他の重合性単量体との共重合体、カルボキシル基含有多糖類、またはこれらの2種以上の混合物である請求項1記載の多層フィルム。

10

14. カルボキシル基含有不飽和単量体が、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、及びフマル酸からなる群より選ばれる少なくとも1種の $\alpha$ ,  $\beta$ -モノエチレン性不飽和カルボン酸である請求項13記載の多層フィルム。

15

15. 多価金属化合物が、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、銅、コバルト、ニッケル、亜鉛、アルミニウムまたはジルコニウムの酸化物、炭酸塩、有機酸塩またはアルコキシドである請求項1記載の多層フィルム。

20 16. 多価金属化合物が、2価金属化合物である請求項1記載の多層フィルム。

17. 重合体層(A)の厚みが $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ mm}$ で、多価金属化合物含有層(B)の厚みが $0.001\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ mm}$ である請求項1記載の多層フィルム。

25

18. 基材上に、少なくとも1層のカルボキシル基含有重合体層と少なくとも1層の多価金属化合物含有層とを塗工法により隣接して形成し、その後、多価金属化合物含有層相対湿度20%以上、温度5℃～200℃の雰囲気下でエージングして、多価金属化合物含有層から多価金属化合物をカルボキシ



ル基含有重合体層中に移行させて、カルボキシル基含有重合体のカルボキシル基と多価金属塩を形成させる方法により得られたものである請求項1記載の多層フィルム。

- 5 19. 温度30℃、相対湿度80%の高湿条件下において測定した酸素透過度が $1,000\text{ cm}^3(\text{STP}) / (\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{MPa})$ 以下である請求項1記載の多層フィルム。
20. 請求項1乃至19のいずれか1項に記載の多層フィルムの片面または両面に、少なくとも1層の他の樹脂層が更に配置されている多層フィルム。
- 10

1 / 2

図 1

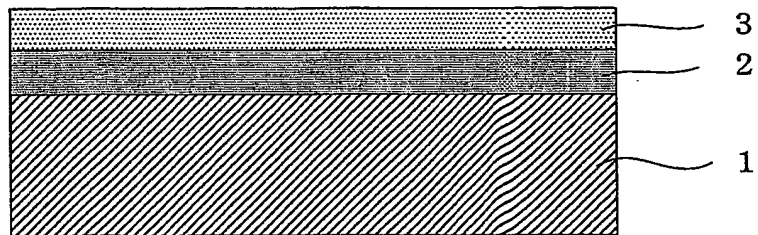
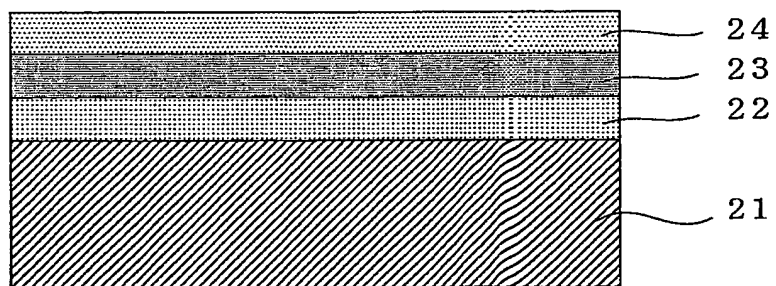


図 2



2 / 2

図 3

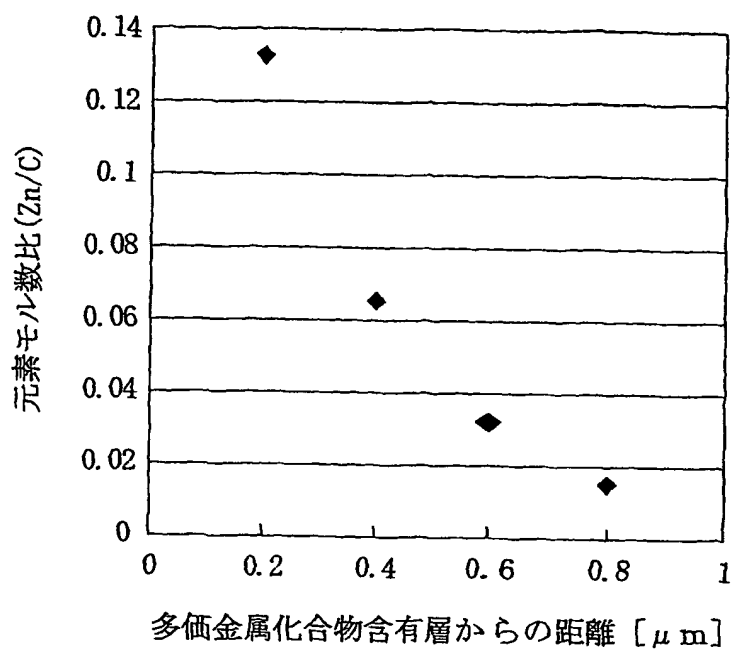


図 4

